

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК 544.6:546.3:669.2

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по науке

_____ Кружаев В.В.

«____» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.1.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

«Комплексное изучение физико-химического поведения ванадия в расплавах хлоридов
щелочных металлов»
(Заключительный)

Договор возмездного оказания услуг (выполнения работ, на создание произведения)
№2.1.1.1/48

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

В.Н. Рычков

Научный руководитель

(подпись, дата)

О.И. Ребрин

Исполнитель

(подпись, дата)

М.В. Чернышов

Екатеринбург 2013

Реферат

1. ФИО автора (ов): Чернышов Михаил Васильевич.

Chernyshov Mikhail Vasilyevich.

2. Аннотация:

Электродные процессы с участием соединений ванадия были изучены при 690-860 °С в расплавах на основе (Na-K)Cl_{экв} с использованием электрохимических стационарных и нестационарных методов: хроноамперометрия, хронопотенциометрия, циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия. Катодное восстановление ванадия в расплавах (Na-K)Cl_{экв}-VCl₃ включает 2 стадии: одноэлектронная $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$ и двухэлектронная $V^{2+} \rightarrow V$ реакции. При постоянно приложенном токе обе стадии контролируются диффузией. Механизм электродных реакций остается сходным при вольтамперометрических измерениях на скоростях развертки ниже 200 мВ/с. При высоких скоростях развертки потенциала реакции протекают в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Анализ ОВ-процессов в хлоридных расплавах показал, что комплексные ионы V(II) и V(III) устойчивы в данных средах.

The electrode processes involving vanadium species were studied at 690-860 °C in NaCl-KCl-based melts employing electrochemical stationary and non-stationary methods: chronoamperometry, chronopotentiometry, cyclic and square-wave voltammetry. Cathodic reduction of vanadium in VCl₃-NaCl-KCl melts involves two steps: one-electron $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$ and two-electron $V^{2+} \rightarrow V$ reactions. Under a constant applied current both stages are diffusion-controlled. The mechanism of the electrode reactions remains the same in voltammetry measurements at polarization rates below ca. 200 mV/sec. At higher potential scan rates the reactions proceed in a mixed diffusion- and kinetic-controlled regime. Analysis of the red-ox processes in chloride melts showed that V(II) and V(III) complex chloride ions are stable in these media.

3. Ключевые слова: ванадийсодержащий расплав, нестационарные электрохимические методы, вольтамперометрия.

vanadium-containing melt, non-stationary electrochemical methods, voltammetry.

4. Тема отчета: Комплексное изучение физико-химического поведения ванадия в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Comprehensive study of physical and chemical behavior of vanadium in molten alkali metal chlorides.

Введение

Изучение процессов, протекающих на границе «электрод-расплав», и определение их механизмов – необходимо для понимания ионно-координационного состояния ионов металлов, присутствующих в расплавленных солях, и для проверки теоретических предсказаний относительно природы гетерофазных электрохимических реакций. Помимо фундаментальной научной значимости, информация, касающаяся кинетики электродных процессов, может быть использована для решения проблем, возникающих в процессе электролитического получения и рафинирования металлов, которые не могут быть получены обычными водными электрохимическими методами. Ванадий – один из таких металлов. Электролитическое восстановление ванадия в расплавленных солях – это один из наиболее успешных и широко применяемых методов производства высокочистого ванадия.

Кинетика электродных процессов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах была исследована в середине прошлого века. Большинство исследований было проведено с использованием поляризационных измерений. Данные, полученные различными авторами, весьма обрывчаты и зачастую противоречивы.

В настоящей работе электродные процессы с участием ионов ванадия были исследованы в расплавах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}$ с использованием как стационарных, так и нестационарных методов: хроноамперометрия, хронопотенциометрия, циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия. Также мы изучили применимость различных материалов рабочих электродов для изучения электродных процессов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах.

Электродные процессы в ванадийсодержащих хлоридных расплавах

Циклические вольтамперограммы, снятые в расплавах $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-VCl}_3$ на электроде из стеклоглерода, состоят из двух волн восстановления и двух волн окисления (рисунок 1, кривая 1). В рассматриваемой системе катодную волну с максимумом в районе -1.2 В логично связать с перезарядом $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$, а следующую волну при -2.1 В можно отнести к осаждению металлического ванадия. На анодной части кривых также можно видеть два максимума, связанных с растворением образующегося в катодном цикле металла и перезаряде ионов двухвалентного ванадия до ванадия (III).

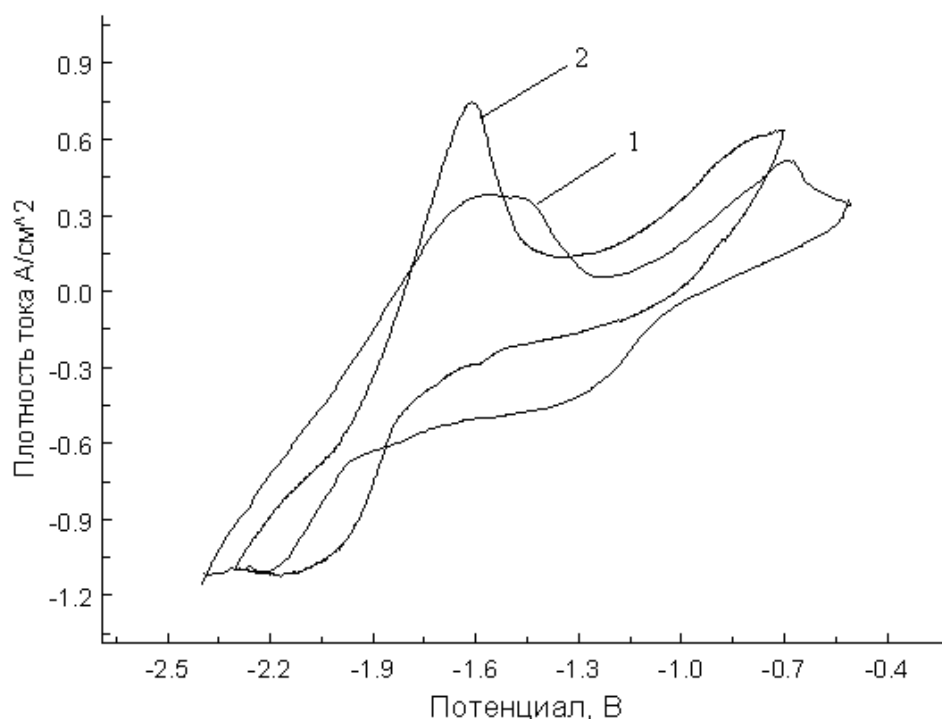


Рисунок 1. – Циклические вольтамперограммы, снятые на электродах из стеклоуглерода (1) и вольфрама (2) в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_n$ (1 – 0.82 мас. %, $n = 3.0$; 2 - 0.46 мас. % V, $n = 2.8$). Скорость развертки потенциала– 200 мВ/с.

При использовании вольфрамового электрода вид вольтамперограмм в области отрицательнее, чем -1.5 В принципиально не отличается от рассмотренных выше – катодный пик при $-1.7 \div -2.1$ В соответствует осаждению металлического ванадия, анодный максимум при $-1.5 \div -1.7$ В относится к растворению осажденного металла. Значение потенциала катодного осаждения ванадия незначительно положительнее, чем в случае использования катода из стеклоуглерода.

Вид вольтамперных зависимостей, снятых на электродах из стеклоуглерода и вольфрама, в области перезаряда $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$ различается. Так, анодный максимум проявляется на вольфрамовом электроде значительно слабее, а катодный пик вообще отсутствует. Другое отличие циклических вольтамперных зависимостей, снятых на вольфрамовом электроде, заключается в более явном проявлении анодного максимума. Аналогичный эффект был замечен французскими учеными в ходе электроосаждения ниобия и был объяснен образованием карбидов. Хорошо известно, что металлический ванадий реагирует с углеродом, образуя карбиды VC и V_2C . Принимая во внимание близость свойств ванадия и ниобия, можно предположить, что при отрицательных потенциалах наряду с осаждением металлического ванадия возможно образование карбидов ванадия.

Таким образом, для того, чтобы исключить влияние карбидообразования на процесс электролитического осаждения ванадия, нами принято решение использовать вольфрамовый электрод в ходе изучения катодных процессов восстановления ионов ванадия до металла. Выбор вольфрама как материала электрода для катодного осаждения ванадия также обусловлен отсутствием интерметаллических соединений и взаимодействия компонентов в системе «ванадий-вольфрам». Кроме того, условный стандартный потенциал пары V^{2+}/V почти на 1 В электроотрицательнее, чем таковой в системе W^{4+}/W .

С другой стороны, форма циклических кривых «потенциал – плотность тока» в области потенциала перезаряда $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$, измеренных на электродах из стеклогуглерода и вольфрама различна (рисунок 1). В том случае, когда использовался вольфрамовый рабочий электрод, анодный максимум, характеризующий процесс перезаряда, в явном виде не проявляется.

В ходе вольтамперометрических измерений, проводимых при на вольфрамовом электроде в диапазоне от -1.5 до -0.7 В, явных пиков на кривых «потенциал – плотность тока» зафиксировано не было (рисунок 2). На наш взгляд, такой характер вольтамперных зависимостей обусловлен близостью потенциалов перезаряда ванадия и анодного растворения вольфрама. В результате, при достижении определенной концентрации ионов ванадия (III) в электролите происходит их взаимодействие с металлическим вольфрамом, продуктами которого являются ионы ванадия (II) и вольфрама (IV). По этой причине количественно восстановить ванадий (III) до V (II) на вольфрамовом электроде оказывается невозможным, и как следствие, анодный пик на циклических вольтамперограммах расплавов $(Na-K)Cl_{экв}-VCl_n$ отсутствует. Таким образом, для корректного изучения процесса перезаряда $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$ в расплавах целесообразно использовать рабочий электрод из стеклогуглерода.

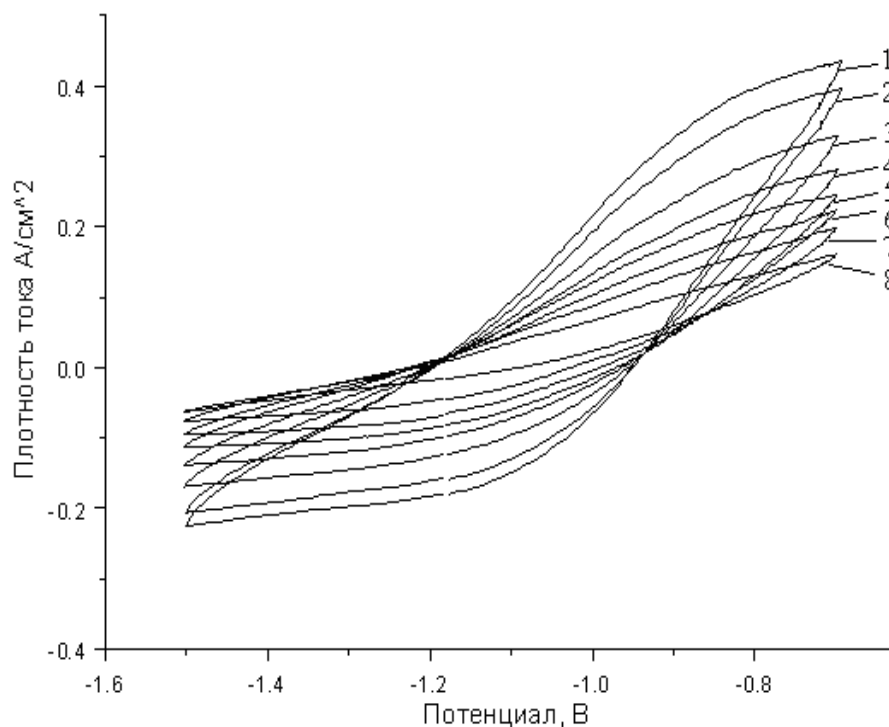


Рисунок 2. – Циклические вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-VCl}_n$ (0.45 мас. % V, $n=2.3$). Скорость поляризации, мВ/с: 1 - 3000, 2 - 2000, 3 - 1000, 4 - 500, 5 - 300, 6 - 200, 7 - 100, 8 - 50. Температура – 735 °С.

Изучение процессов перезаряда $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$

На первом этапе исследований нами были изучены процессы, отнесенные нами ранее к перезаряду $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$.

На рисунках 3 и 4 приведены наборы циклических вольтамперограмм, зафиксированные на электроде из стеклоуглерода при разных скоростях развертки потенциала, для концентраций 0.82 и 0.22 мас. % ванадия в электролите. Для одних и тех же скоростей развертки токи пика в более концентрированных электролитах превышают таковые для более разбавленных систем, что согласуется с теоретическими положениями. Отношение величин токов анодного и катодного пиков не зависит от скорости развертки потенциала и до 150 мВ/с близко к единице. Значения потенциалов, соответствующие максимумам на вольтамперных зависимостях, а также разница между потенциалами пика и полупика в этом диапазоне скоростей поляризации также не меняются. Это указывает на обратимость электродной реакции $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$ и то, что процесс перезаряда ванадия контролируется массопереносом.

Увеличение скорости развертки потенциала, по всей видимости, приводит к изменению лимитирующей стадии электродной реакции. Переход от диффузионного к кинетическому режиму подтверждается увеличением потенциала анодного пика и уменьшением потенциала максимума на катодной части кривой.

С целью корректного определения электрохимических параметров электродной реакции нами проанализировано влияние температуры на ход процесса. Для этого проводили съемку циклических вольтамперограмм при различных температурах и фиксированной концентрации ванадия в электролите (0.90 ± 0.02 мас. % V). Полученные результаты приведены на рисунке 5 (а-в). Видно, что характер циклических зависимостей «сила тока – потенциал» практически не меняется. Увеличение концентрации ванадия в электролите до 3 мас. % приводит к изменению формы вольтамперных кривых.

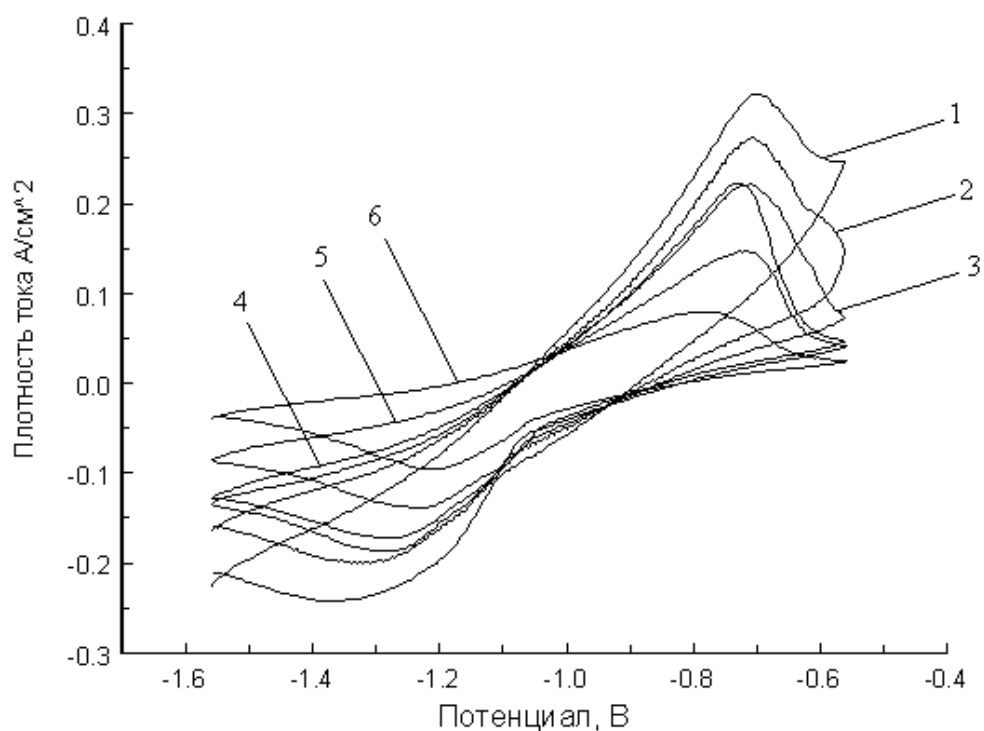


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма, снятая на электроде из стеклоуглерода в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$ (0.82 мас. % V) при 730°C . Скорость развертки, мВ/с: 1 - 1000, 2 - 500, 3 - 150, 4 - 100, 5 - 75, 6 - 30

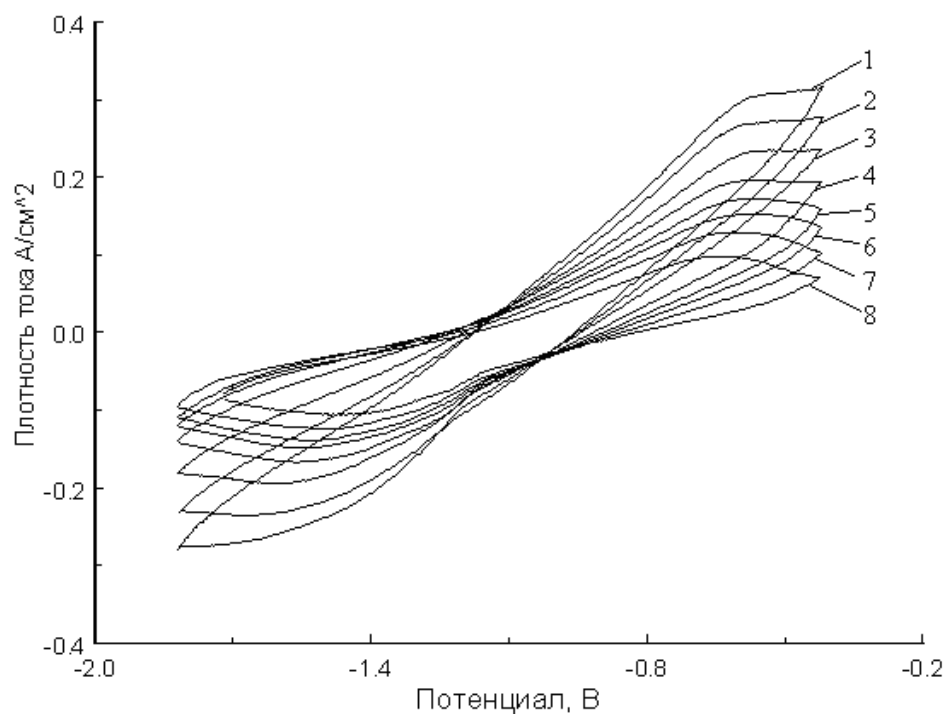


Рисунок 4 – Циклическая вольтамперограмма, снятая на электроде из стеклоуглерода в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$ (0.22 мас. % V) при 730°C . Площадь электрода – 0.053 см^2 . Скорость развертки, мВ/с: 1 - 1000, 2 - 500, 3 - 200, 4 – 150, 5 - 100, 6 - 75, 7 - 50, 8 - 30

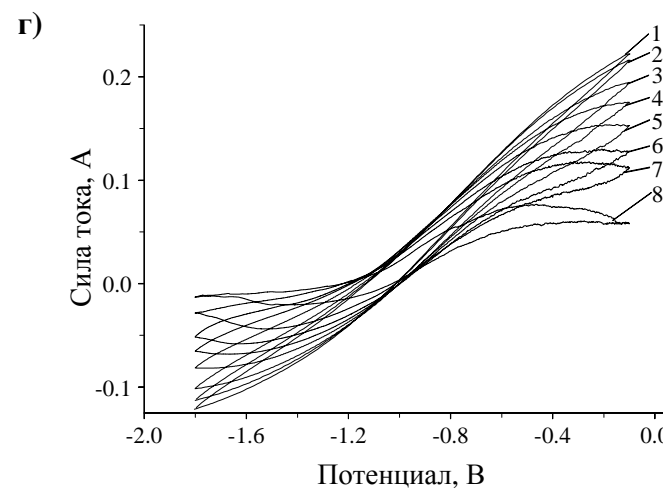
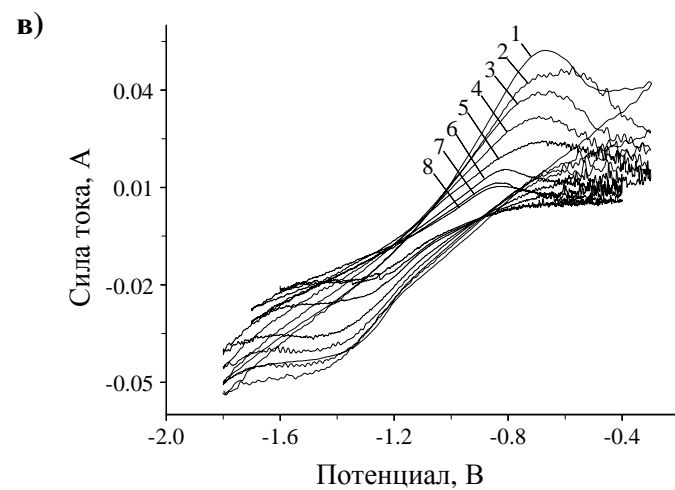
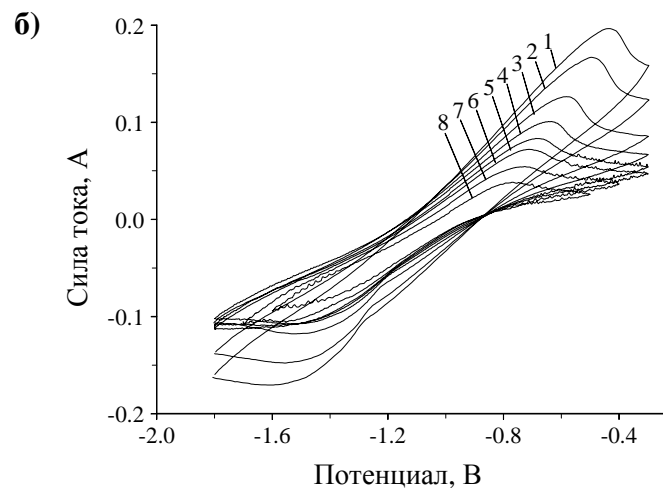
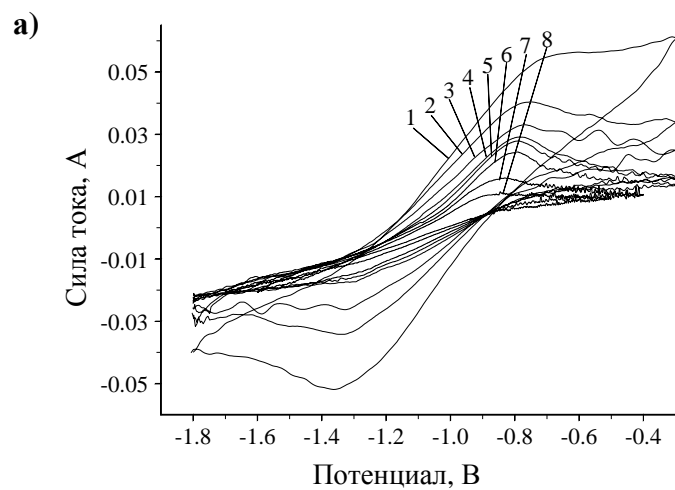


Рисунок 5 – Циклические вольтамперограммы, снятые на электроде из стеклоуглерода в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-VCl}_3$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 0.90 ± 0.02 , г – 3.0) при 700 (а, г), 775 (б), 850 °С (в). Площадь электрода – 0.053 см^2 . Скорость развертки, В/с: 1 – 3, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0.5, 5 – 0.3, 6 – 0.2, 7 – 0.1, 8 – 0.05.

Во всех экспериментах отношение токовых максимумов на катодной и анодной части вольтамперных кривых не зависит от скорости развертки потенциала вплоть до 0.2 В/с. Потенциалы, относящиеся к максимуму катодного пика (E_p) на циклических вольтамперограммах, а также разница между потенциалами пика и полупика ($E_{p/2}$) в этом диапазоне, также не меняются при фиксированных температурах. Согласно теории циклической вольтамперометрии, эти факты указывают на обратимость электродных реакций, контролируемых процессом массопереноса. Оценка числа электронов, участвующих в перезаряде, выполненная в соответствии с уравнением:

$$E_p - E_{p/2} = -2.20 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (1)$$

указывает на одноэлектронный характер процесса.

Также нами установлено, что при концентрации ванадия в электролите менее 1 мас. % во всем температурном интервале при скоростях поляризации ниже 0.2 В/с токи катодных и анодных максимумов прямо пропорциональны квадратному корню из скорости развертки потенциала (рисунок 6).

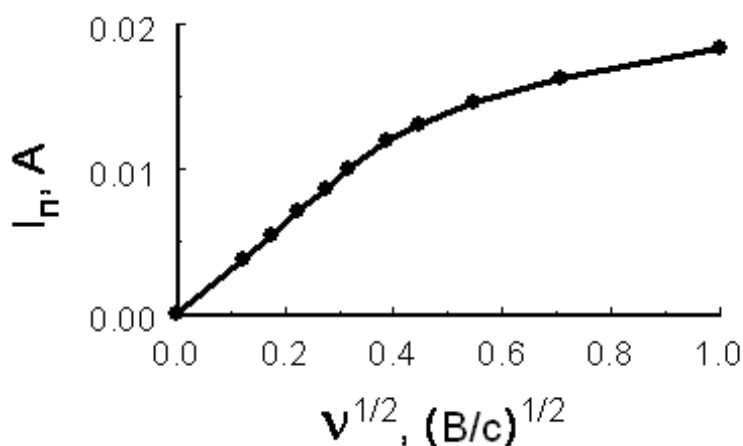


Рисунок 6 – Зависимость токового максимума процесса перезаряда в зависимости от квадратного корня скорости развертки потенциала.

Для разбавленных ванадийсодержащих растворов определяли значение коэффициентов диффузии хлоридных комплексов ванадия (III) в расплаве $(Na-K)Cl_{экв}-VCl_3$ (D , cm^2/s), используя для этого уравнение Рэнделса-Шевчика:

$$i_p = 0.4463 \cdot (n \cdot F)^{3/2} \cdot C \cdot \left(\frac{D \cdot v}{R \cdot T} \right)^{1/2} \quad (2)$$

где C – концентрация электроактивной формы, выраженная в моль/ cm^3 ;

v – выбранная скорость развертки потенциала, В/с.

Все расчеты коэффициентов диффузии вели для скорости поляризации 0.1 В/с.

Уравнение (2) также было применено нами для расчета коэффициентов диффузии ионов ванадия (II) в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$. При этом для расчета используют величину анодного пика в вольтамперограммах, характеризующих процесс перезаряда $\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$ снятых со скоростью развертки 0.1 В/с. Рассчитанные при разных температурах коэффициенты диффузии ионов ванадия (II) и (III) могут быть удовлетворительно (рисунок 7) описаны следующими уравнениями:

$$\lg(D_{\text{V(III)}}) = (-1.96 \pm 0.02) - \frac{2280 \pm 20}{T} \quad (3)$$

$$\lg(D_{\text{V(II)}}) = (-1.79 \pm 0.01) - \frac{2580 \pm 90}{T} \quad (4)$$

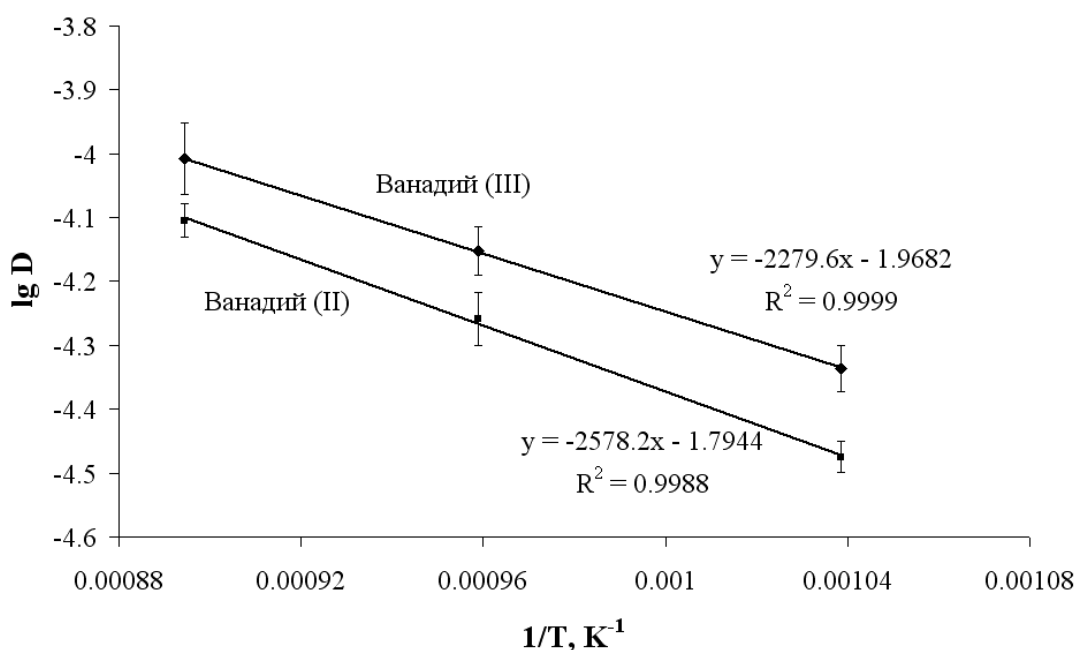


Рисунок 7 – Температурная зависимость коэффициентов диффузии ванадия (II) и (III) в $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$.

На рисунке 8 показаны типичные хроноамперограммы, зарегистрированные на электроде из стеклогуглерода в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$. Вид зависимостей «плотность (сила) тока – время» указывает на то, что процесс восстановления до потенциала -1.6 В протекает в одну стадию. В этом случае регистрируемая сила тока прямо пропорциональна величине, равной обратному квадратному корню от времени измерения. Катодная плотность тока для обратимого процесса с участием растворимых соединений может быть описана уравнением Коттрелла:

$$i = n \cdot F \cdot C \cdot \left(\frac{D_{\text{V(III)}}}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

Используя определенные с помощью циклических вольтамперограмм коэффициенты диффузии ионов ванадия (III), нами для различных температур были рассчитаны числа электронов, участвующих в процессе перезаряда $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$. Во всех случаях нами было получено число электронов, близкое к единице, что подтверждает вывод о том, что первая стадия процесса электровосстановления ванадия из расплавов $(Na-K)Cl_{э\text{кв}}-VCl_3$ протекает по одноэлектронной схеме.

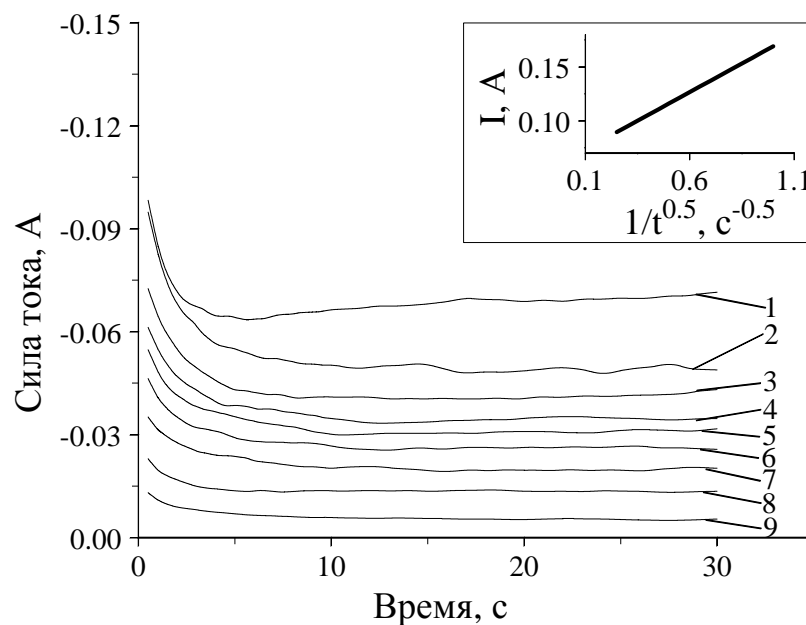


Рисунок 8 – Хроноамперограммы, измеренные на электроде из стеклоуглерода, в расплаве $(Na-K)Cl_{э\text{кв}}-VCl_n$ (0.35 мас. % V, $n = 2.8$) при $700^\circ C$. Площадь электрода – 0.053 см^2 . Приложенный потенциал, В: 1, -2.0; 2, -1.9; 3, -1.8; 4, -1.7; 5, -1.6; 6, -1.5; 7, -1.4; 8, -1.3; 9, -1.2.

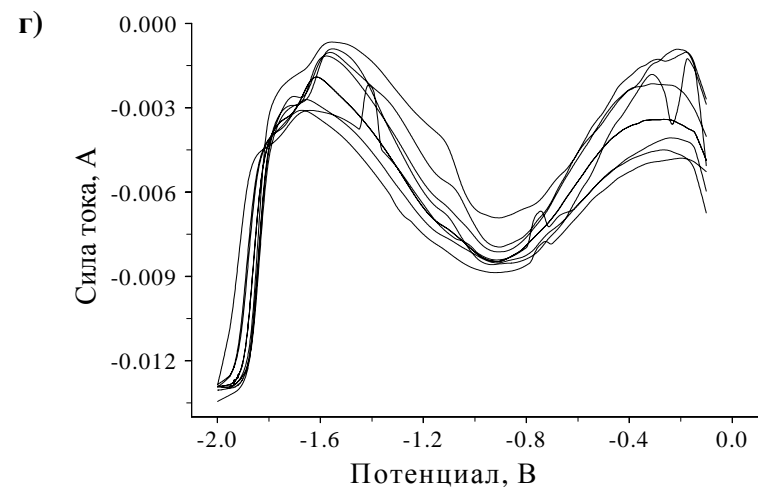
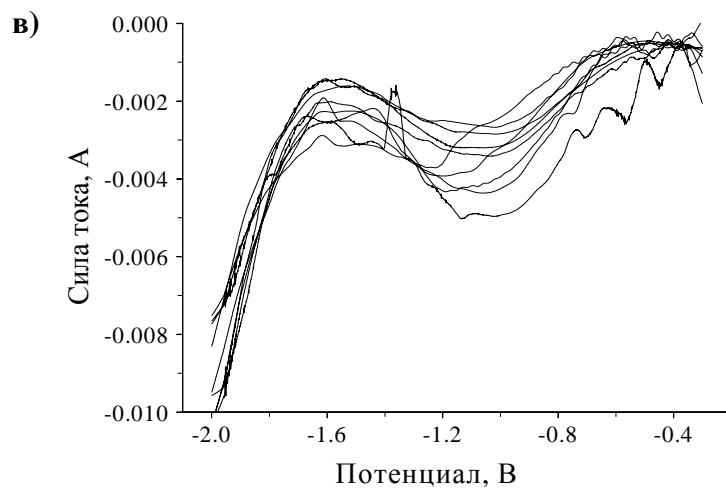
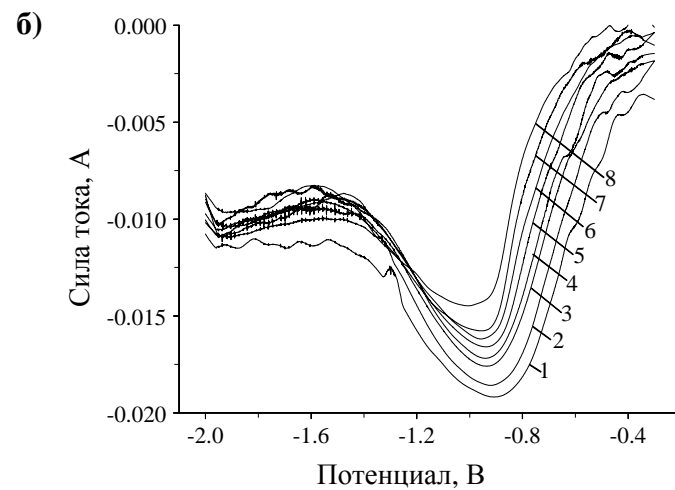
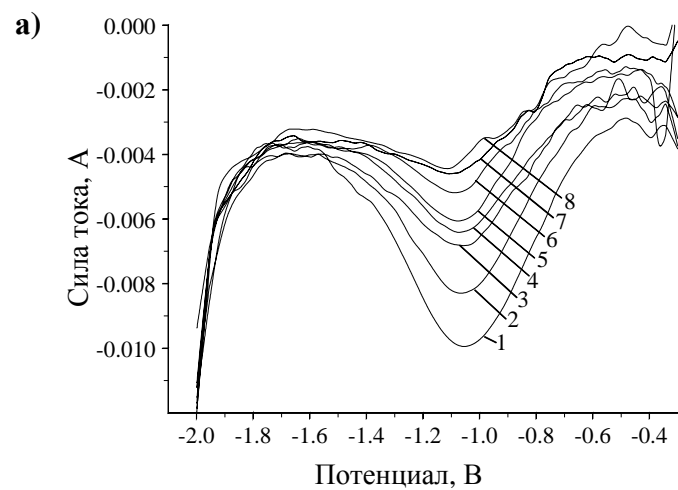


Рисунок 9 – Квадратноволновые вольтамперограммы, снятые на электроде из стеклоуглерода в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-VCl}_3$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 0.90 ± 0.02 , г – 3.0) при 700 (а, г), 775 (б), 850 °С (в). Площадь электрода – 0.053 см^2 . Частота развертки, Гц: 1 – 250, 2 – 140, 3 – 125, 4 – 80, 5 – 40, 7 – 25, 6 – 15, 8 – 8.

Вывод об одностадийности процесса перезаряда ванадия (III) до ванадия подтверждается в ходе анализа квадратноволновых вольтамперограмм, а также хронопотенциограмм. На квадратноволновых вольтамперограммах (рисунок 9) фиксируется один максимум, характеризующий процесс перезаряда $V^{3+} \leftrightarrow V^{2+}$. Потенциал пика практически не меняется при изменении частоты развертки, что указывает на обратимость процесса. Величина токового максимума увеличивается с ростом частоты развертки, что хорошо согласуется с теорией квадратноволновой вольтамперометрии.

На хронопотенциограммах, снятых на электроде из стеклоуглерода в расплавах, содержащих преимущественно ванадий (III), при относительно низких плотностях тока не выявлено каких-либо перегибов (рисунок 10). Это указывает на то, что процесс восстановления ванадия (III) до ванадия (II) не осложнен образованием каких-либо промежуточных продуктов.

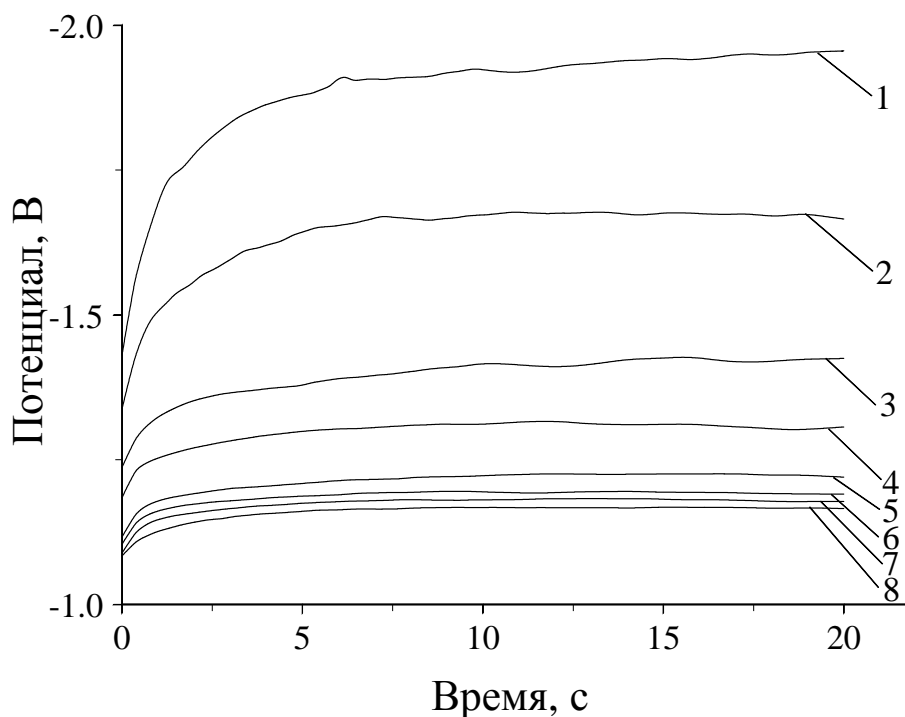


Рисунок 10. – Хронопотенциограммы, измеренные на электроде из стеклоуглерода, в расплаве $(Na-K)Cl_{э\text{кв}}-VCl_n$ (1.45 мас. % V, $n = 2.9$) при 700°C . Плотность тока, A/cm^2 : 1 – 1.415, 2 – 0.943, 3 – 0.566, 4 – 0.377, 5 – 0.189, 6 – 0.142, 7 – 0.094, 8 – 0.057.

Изучение процессов катодного осаждения ванадия

Типичные циклические вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в ванадийсодержащем электролите на основе $(Na-K)Cl_{э\text{кв}}$, приведены на рисунке 11. Видно, что они представляют собой суперпозицию катодной волны восстановления ванадия и анодной волны его окисления. Согласно диагностическому критерию вольтамперометрии

($i_{pa}/i_{pc} > 1$), катодный и анодный процессы обратимы, а продуктом катодной реакции является нерастворимое соединение ванадия.

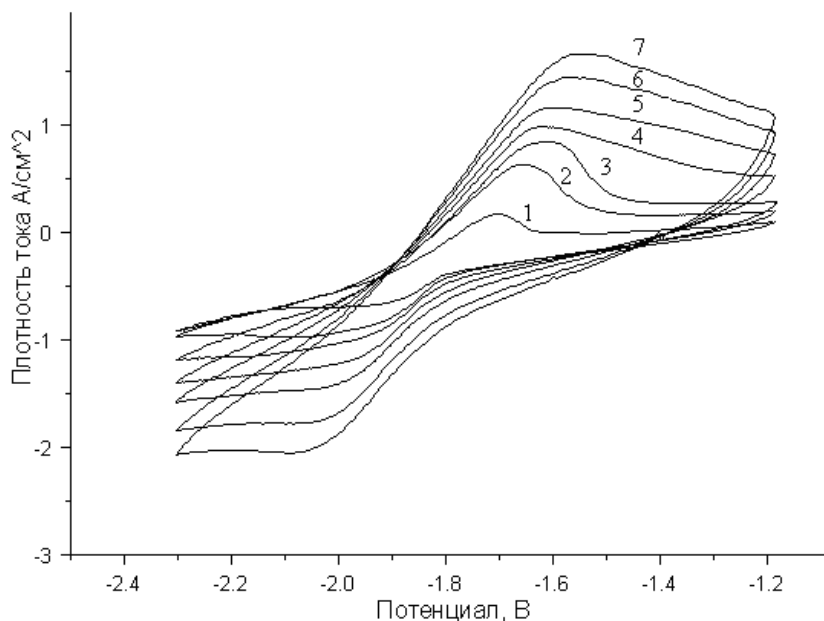


Рисунок 11. – Циклические вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эkv}}\text{-VCl}_n$ (0.45 мас. % V, $n=2.31$) при 735 °С. Скорость поляризации, мВ/с: 1 - 100, 2 - 200, 3 - 300, 4 - 500, 5 - 1000, 6 - 2000, 7 - 3000.

Принимая во внимание значения потенциалов, соответствующие осаждению и растворению металлического ванадия, логично связать катодный процесс с разрядом ионов ванадия (II) до металла, а последующую анодную реакцию – с окислением образовавшегося металла.

С целью корректного определения электрохимических параметров электродной реакции нами проанализировано влияние температуры на ход процесса. Для этого проводили съемку циклических вольтамперограмм при различных температурах и фиксированной концентрации ванадия в электролите (1.00 ± 0.05 мас.% V). Полученные результаты приведены на рисунке 12 (а-в). Видно, что характер циклических зависимостей «сила тока – потенциал» практически не меняется. Увеличение концентрации ванадия в электролите до 3 мас. % приводит к изменению формы вольтамперных кривых (рисунок 12 (г)).

Во всех экспериментах величина токового максимума на анодной части вольтамперных кривых больше катодного пика. Согласно диагностическим критериям циклической вольтамперометрии это указывает на то, что продуктом электродной реакции является нерастворимое соединение, а электрохимический процесс является обратимым.

Потенциалы, относящиеся к максимуму катодного пика (E_p) на циклических вольтамперограммах, а также разница между потенциалами пика и полупика ($E_{p/2}$) в диапазоне до 0.2 В/с не меняются при фиксированных температурах. Согласно теории циклической вольтамперометрии этот факт также указывает на обратимость электродной реакции, контролируемой процессом массопереноса. Для подтверждения двухэлектронного характера электродной реакции разряда ванадия (II) нами сделана попытка рассчитать число электронов из циклических зависимостей «потенциал – плотность тока». Известно, что в случае обратимого осаждения металла справедливо уравнение:

$$E_p - E_{p/2} = -0.77 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (6)$$

Однако, обработка циклических и линейных вольтамперограмм в соответствии с приведенным уравнением привела к неадекватным результатам. Рассчитанное число электронов, участвующих в катодном разряде, оказалось существенно меньше единицы. По-видимому, на процесс катодного восстановления ванадия (II) накладывается взаимодействие образующегося металла с имеющимися в объеме электролита ионами V(III).

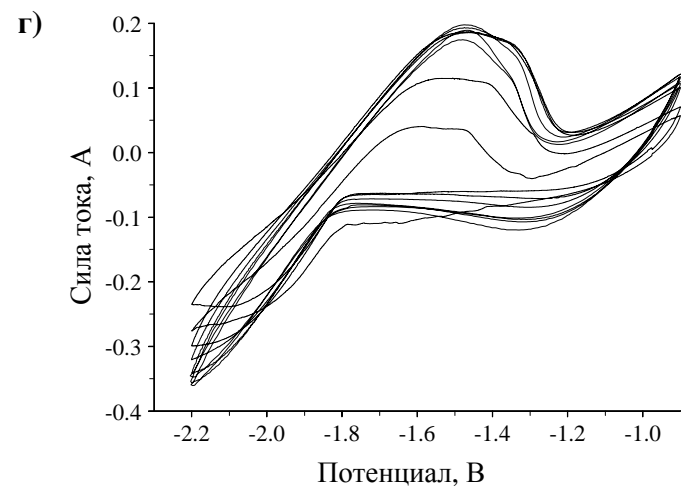
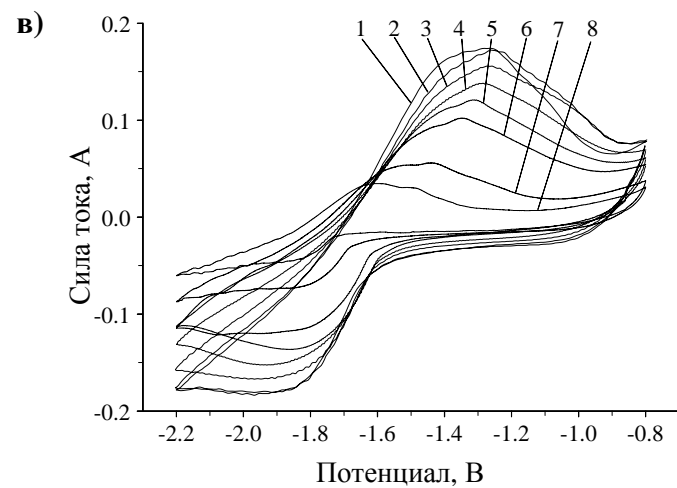
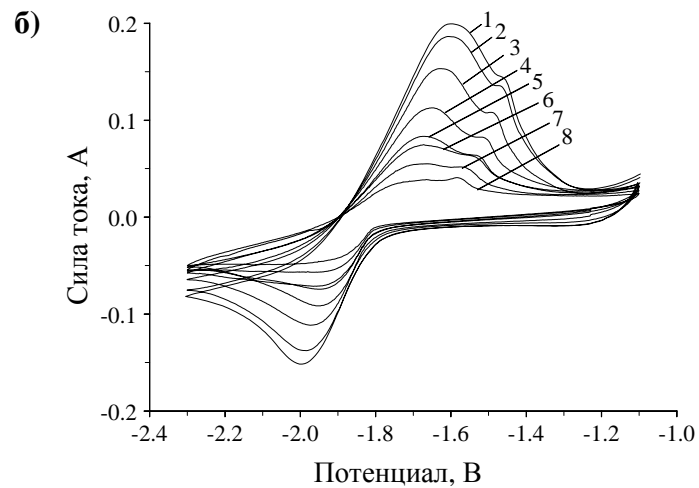
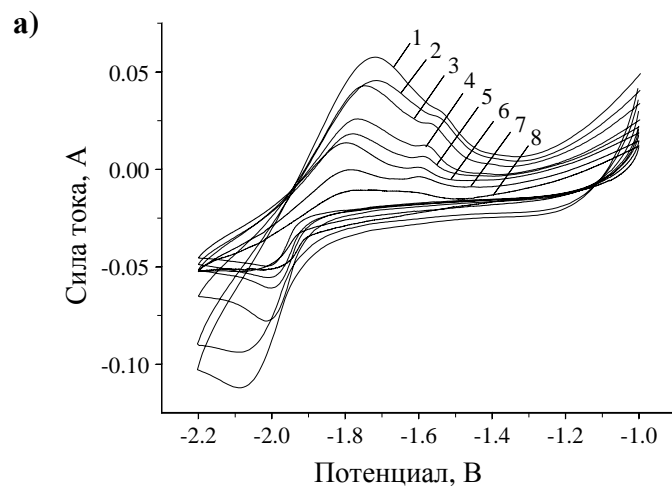


Рисунок 12 – Циклические вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 1.00 ± 0.03 , г – 3.05) при 700 (а, г), 775 (б), 850 °С (в). Площадь электрода – 0.07 см^2 . Скорость развертки, В/с: 1 – 3, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0.5, 5 – 0.3, 6 – 0.2, 7 – 0.1, 8 – 0.05.

С другой стороны, в случае осаждения металлов использование циклической вольтамперометрии не вполне корректно вследствие изменения формы катодного максимума из-за зародышеобразования.

Исключить описанные затруднения позволяет метод квадратноволновой вольтамперометрии. Типичные квадратноволновые вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экр}}\text{-VCl}_n$ ($n=2.3$), приведены на рисунке 13. Они состоят из ассиметричного пика восстановления ванадия (II) до металла и края пика перезаряда $\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{V}^{2+}$. Увеличение частоты развертки приводит к прогнозируемому увеличению интенсивности токового максимума и сдвигу его положения в электроотрицательную область. Ассиметричность пика восстановления металла обусловлена протеканием процессов зародышеобразования. В случае обратимой системы интенсивность токового максимума пропорциональна квадратному корню из частоты развертки, а ширина пика восстановления на полувысоте связана с температурой процесса и числом электронов в соответствии с уравнением:

$$W_{1/2} = 3.52 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \quad (7)$$

Анализ полученных данных показывает, что линейность зависимости « $i - \sqrt{\nu}$ » соблюдается в интервале частот до 40 Гц. Число электронов, определенное в соответствии с уравнением (3), составляет 1.9 ± 0.2 , что подтверждает вывод о двухэлектронной схеме разряда ионов V(II) .

Нами проанализировано влияние температуры и концентрации ванадия на форму квадратноволновых вольтамперограмм. Для этого проводили съемку при различных температурах и фиксированной концентрации ванадия в электролите (1.00 ± 0.05 мас. % V). Полученные результаты приведены на рисунке 14 (а-в). Видно, что характер квадратноволновых зависимостей «сила тока – потенциал» практически не меняется. Увеличение концентрации ванадия в электролите до 3 мас. % приводит к изменению формы вольтамперных кривых (рисунок 14 (г)). Значение числа электронов, определенное по уравнению (7) в области, где соблюдается линейность зависимости тока максимума от квадратного корня частоты развертки потенциала, при низкой концентрации ванадия в электролите всегда было близко к двум независимо от температуры.

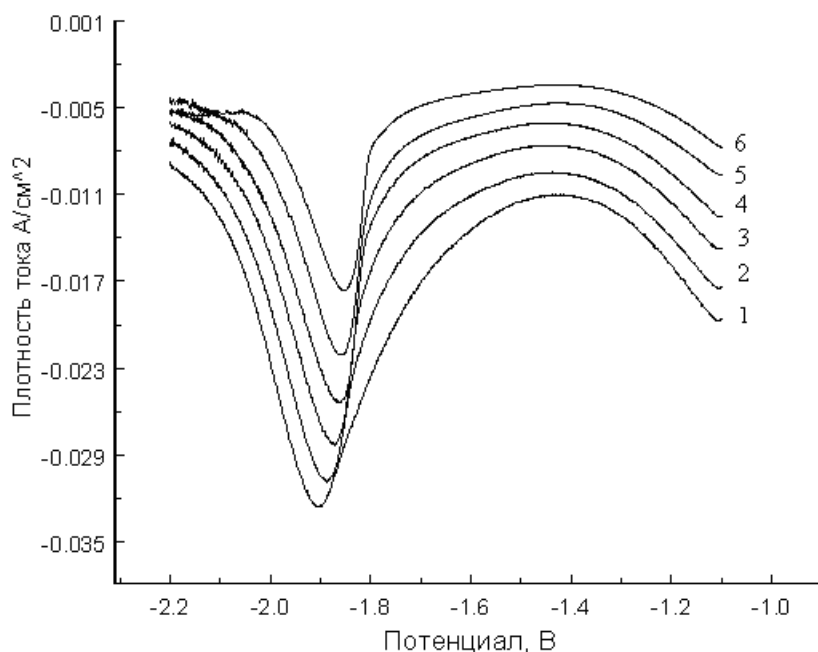


Рисунок 13. – Квадратноволновые вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_n$ (0.45 мас. % V, $n=2.31$) при 735 °С. Шаг изменения потенциала – 20 мВ. Частота развертки, Гц: 1 - 250, 2 - 150, 3 - 80, 4 - 40, 5 - 25, 6 – 8.

Вывод об образовании на электроде металлического ванадия подтверждается характером хронопотенциограмм – на кривых включения отмечено явление деполяризации, связанное с ростом осадка металлического ванадия (кривая 3, рисунок 15) и вторичным восстановлением ванадия (II) образующимся при высоких плотностях тока щелочным металлом (кривые 4-6, рисунок 15). Кроме того, на кривых выключения (рисунок 15) отмечены участки стабилизации потенциала при $-1.65 \div -1.75$ В, обусловленные образованием в системе электродной пары $\text{V}^{2+}|\text{V}$.

Подобные волны на хронопотенциограммах регистрировали при различных температурах и концентрациях ванадия в расплаве (рисунок 16)

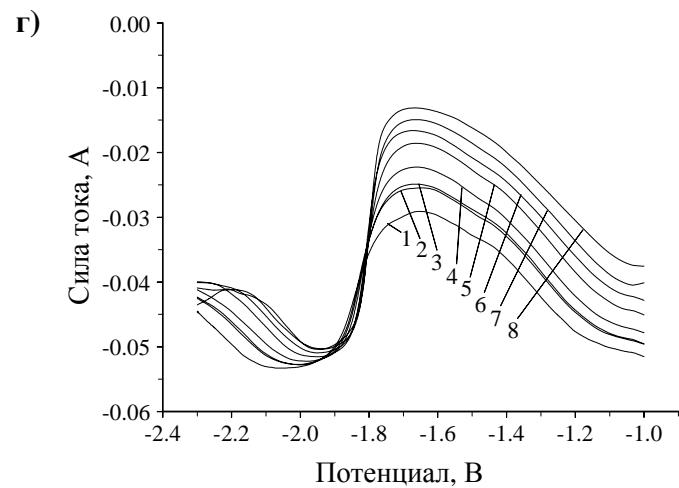
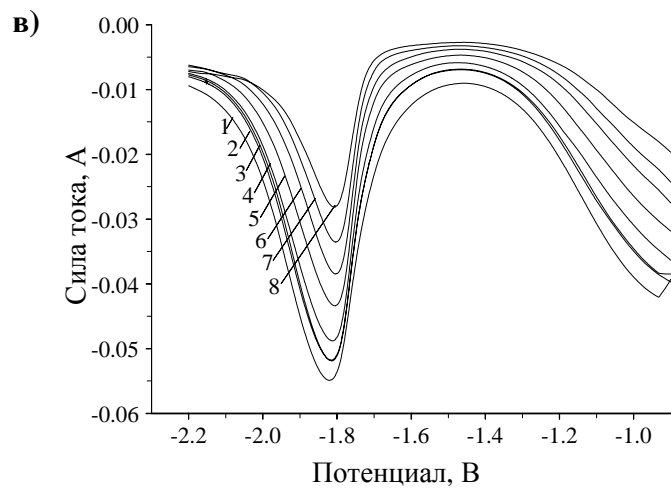
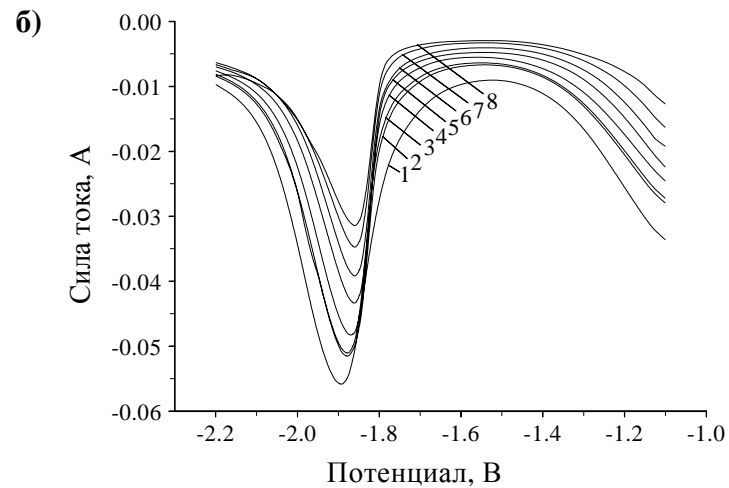
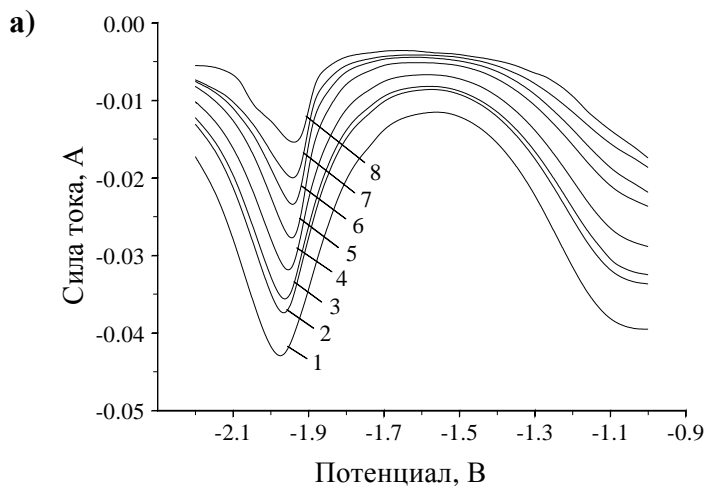


Рисунок 14 – Квадратноволновые вольтамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_3$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 1.00 ± 0.03 , г – 3.05) при 700 (а, г), 775 (б), 850°C (в). Площадь электрода – 0.07 см^2 . Частота развертки, Гц: 1 – 250, 2 – 140, 3 – 125, 4 – 80, 5 – 40, 7 – 25, 6 – 15, 8 – 8.

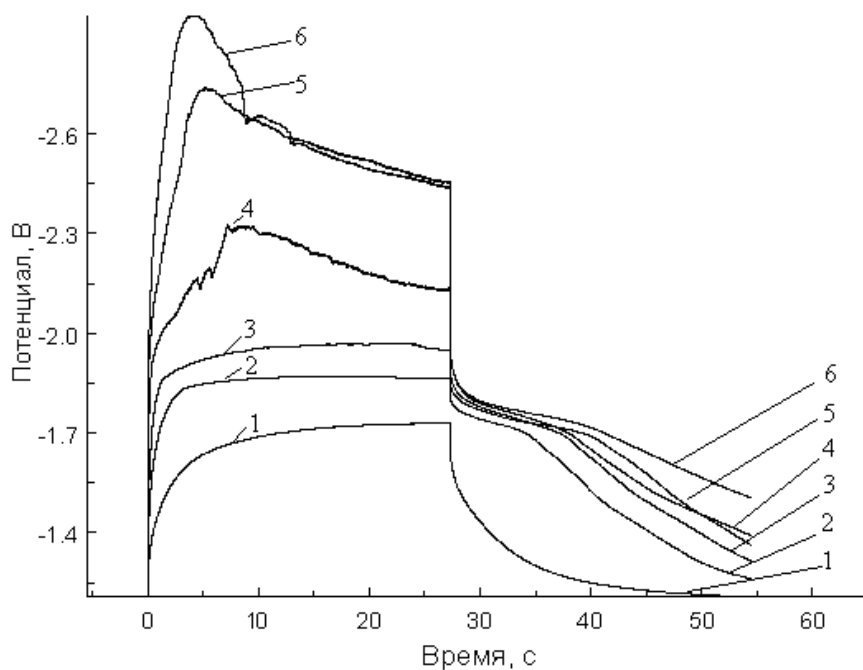


Рисунок 15. – Кривые включения (0-30 с) и выключения (30-55 с), снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-VCl}_n$ (0.45 мас. % V, $n=2.31$) при 735 °С. Плотность тока, А/см^2 : 1-0.14, 2-0.28, 3-0.42, 4-0.71, 5-1.06, 6-1.42.

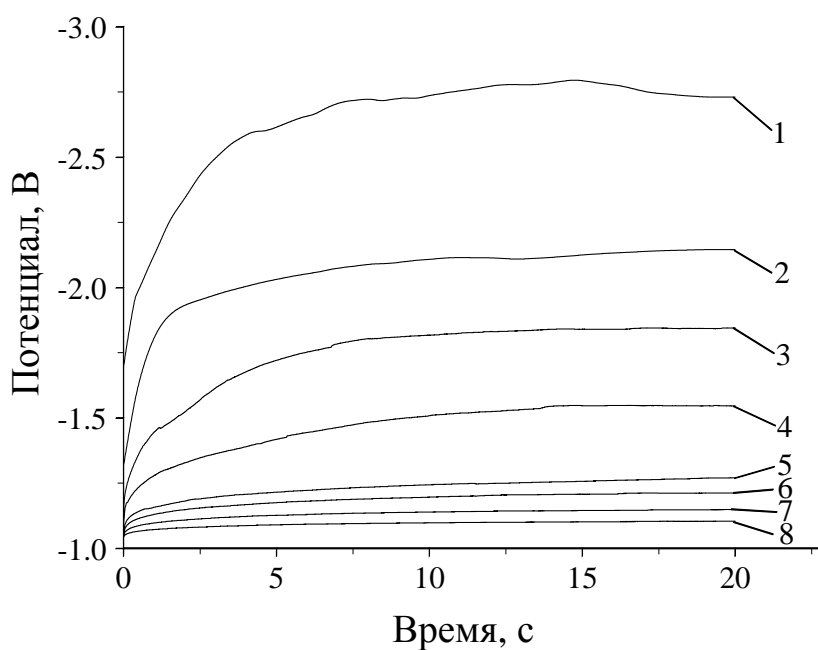


Рисунок 16. – Хронопотенциограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-VCl}_3$ (1.0 мас. % V) при 700 °С. Плотность тока, А/см^2 : 1-1.071, 2-0.714, 3-0.428, 4-0.286, 5-0.142, 6-0.107, 7-0.071, 8-0.043.

Важно отметить, что на хронопотенциограммах (рисунки 15, 16) образования дополнительных перегибов не зафиксировано. Это указывает на отсутствие в расплаве

растворимых соединений ванадия со степенью окисления ниже, чем +2. Одностадийность разряда ионов ванадия (II) подтверждается и видом хроноамперограмм (рисунок 17). На кривых «плотность тока (ток) – время» каких-либо волн, связанных с процессами перезаряда $V^{2+} \leftrightarrow V^+$ не обнаружено.

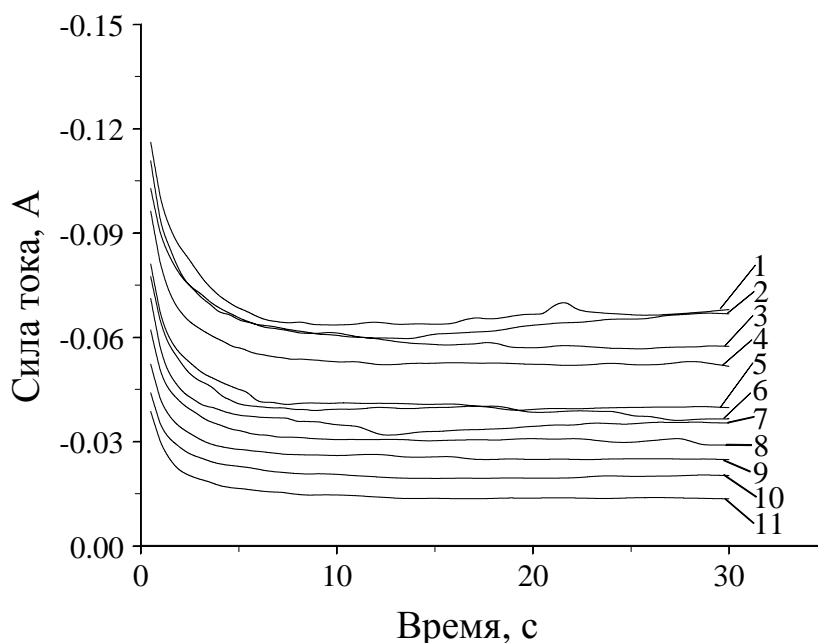


Рисунок 17. – Хроноамперограммы, снятые на вольфрамовом электроде в расплаве $(Na-K)Cl_{эКВ}-VCl_3$ (1.0 мас. % V) при 700 °С.. Заданный потенциал, В: 1, -2.3; 2, -2.2; 3, -2.1; 4, -2.0; 5, -1.9; 6, -1.8; 7, -1.7; 8, -1.6; 9, -1.5; 10, -1.4; 11, -1.3.

В специальной серии опытов электрохимическое поведение ванадия изучали с использованием ванадиевого электрода. В этом случае перед электрохимическими измерениями проводили длительную выдержку полученного на стадии «сухого» хлорирования электролита с металлическим ванадием. Это было необходимо для достижения стационарного состояния и исключения окислительного действия ионов ванадия (III). Согласно данным оксидиметрии, средняя степень окисления ванадия в полученных после выдержки с металлом электролитах была близка к двум.

Типичные циклические вольтамперограммы, снятые на ванадиевом электроде в расплаве $(Na-K)Cl_{эКВ}-VCl_2$ приведены на рисунке 18. Отличие их от снятых на вольфрамовом электроде заключается в том, что анодный пик окисления ванадия не проявляется. Это связано с тем, что в ходе анодного процесса может происходить окисление не только осажденного за катодный цикл ванадия, но и растворение материала

электрода. Подобные эффекты ранее фиксировали при съемке циклических вольтамперограмм в расплавах, содержащих ионы металлов, которые одновременно являлись рабочими электродами. Увеличение температуры не сказывается каким-либо образом на характере вольтамперных зависимостей (рисунок 18). Рост концентрации ванадия в электролите приводит к вырождению максимума, соответствующего полному осаждению ванадия из приэлектродного слоя. В достаточно концентрированных электролитах достичь этого при потенциалах -2.3 В оказывается невозможным.

Вид квадратноволновых вольтамперограмм, снятых на ванадиевом электроде, отличается от таковых, регистрируемых на вольфраме (рисунок 19). При больших частотах развертки максимум, соответствующий восстановлению ванадия, менее выражен. Полученный при небольших частотах пик катодного осаждения ванадия более симметричен. Последнее обусловлено отсутствием фазового перенапряжения при кристаллизации металла.

Важно особо подчеркнуть, что ни на циклических, ни на квадратноволновых вольтамперограммах не выявлено каких-либо дополнительных волн, связанных с перезарядом двухвалентного ванадия до одновалентного состояния или разрядом остаточного количества ванадия (III).

Вывод об одностадийности процесса катодного осаждения ванадия из расплава $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_2$ подтверждается и при рассмотрении хроноамперо- и хронопотенциограмм (рисунки 20, 21).

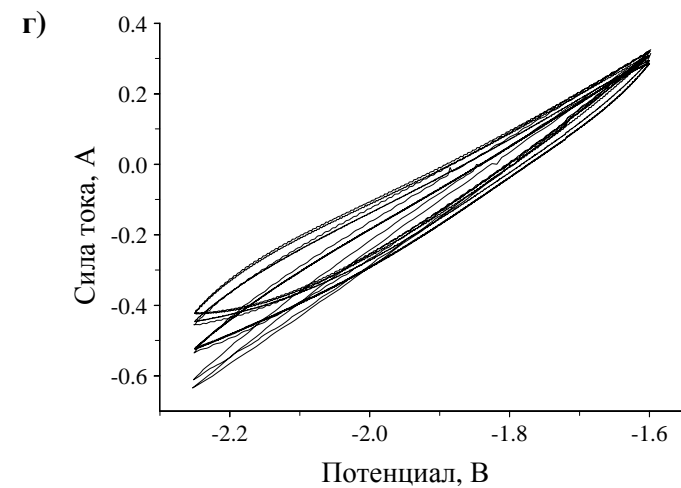
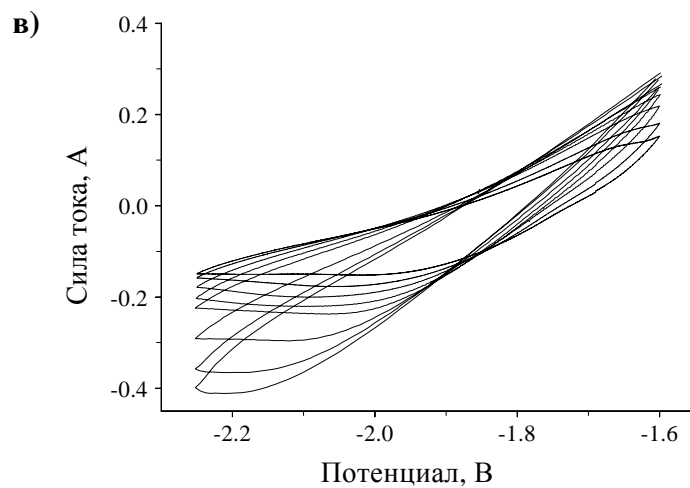
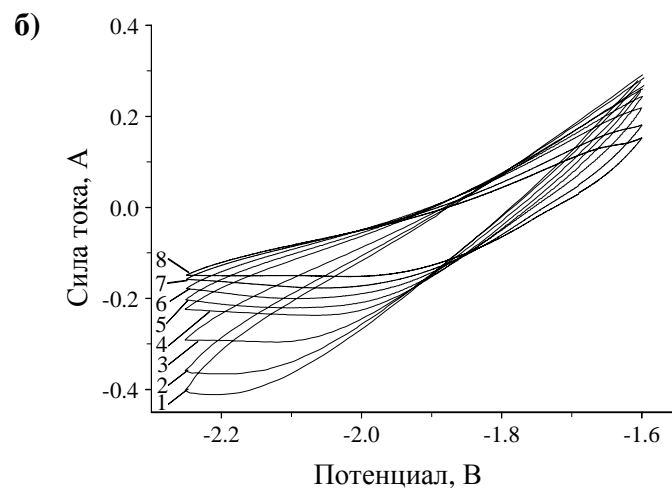
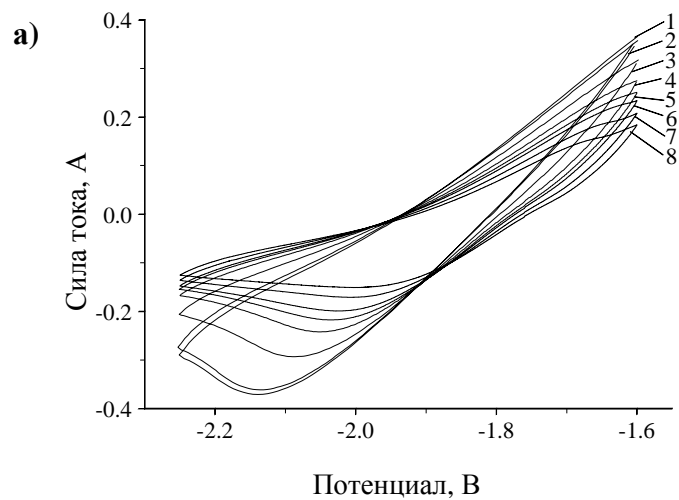


Рисунок 18 – Циклические вольтамперограммы, снятые на ванадиевом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_2$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 0.98 ± 0.01 , г – 3.48) при 700 (а, г), 775 (б), 850 °С (в). Площадь электрода – 0.07 см^2 . Скорость развертки, В/с: 1 – 3, 2 – 2, 3 – 1, 4 – 0.5, 5 – 0.3, 6 – 0.2, 7 – 0.1, 8 – 0.05.

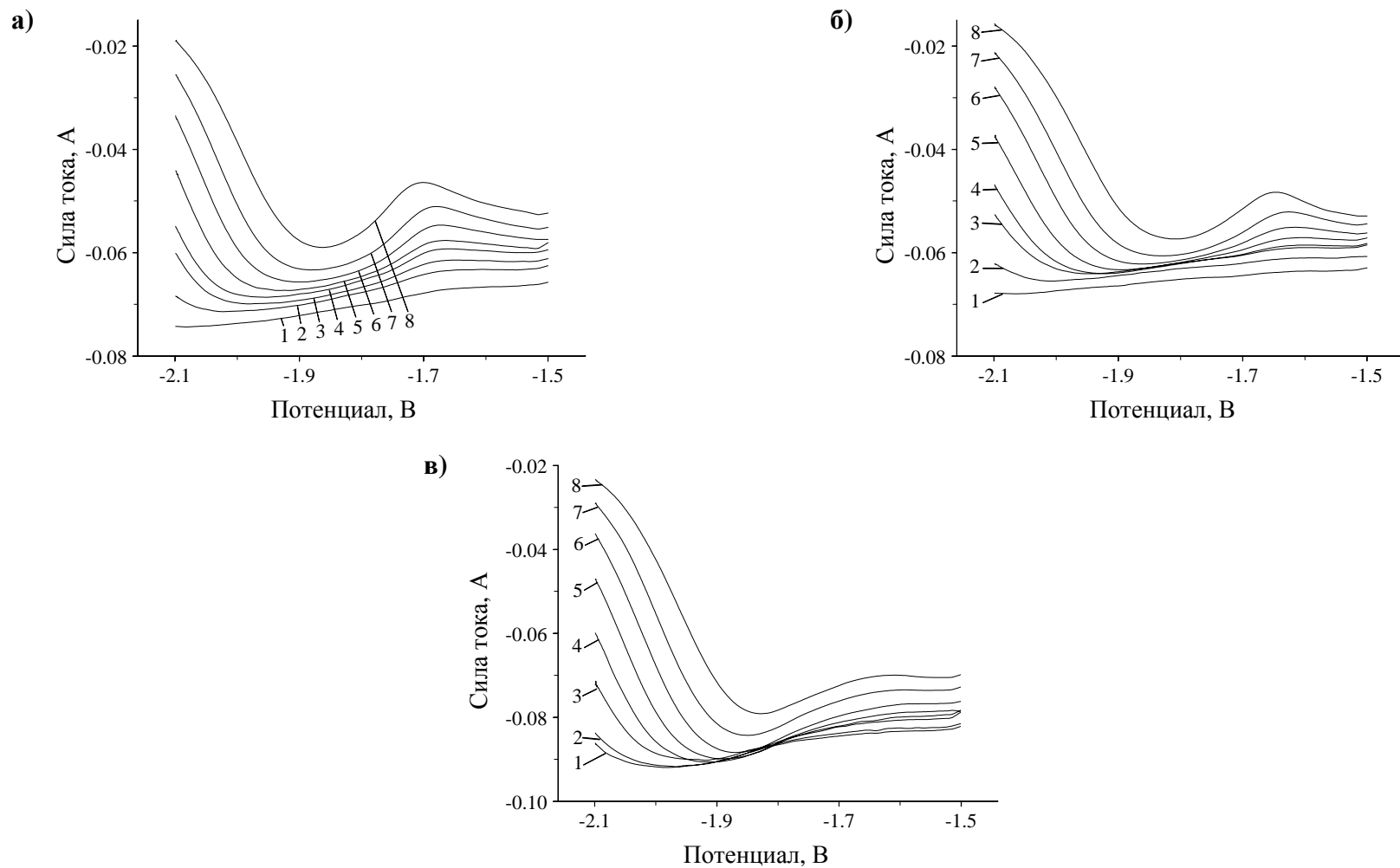


Рисунок 19 – Квадратноволновые вольтамперограммы, снятые на ванадиевом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}\text{-VCl}_2$ (концентрация V, мас. %: а, б, в – 0.98 ± 0.01) при 700 (а), 775 (б), 850 °С (в). Площадь электрода – 0.07 см^2 . Частота развертки, Гц: 1 – 250, 2 – 140, 3 – 125, 4 – 80, 5 – 40, 7 – 25, 6 – 15, 8 – 8

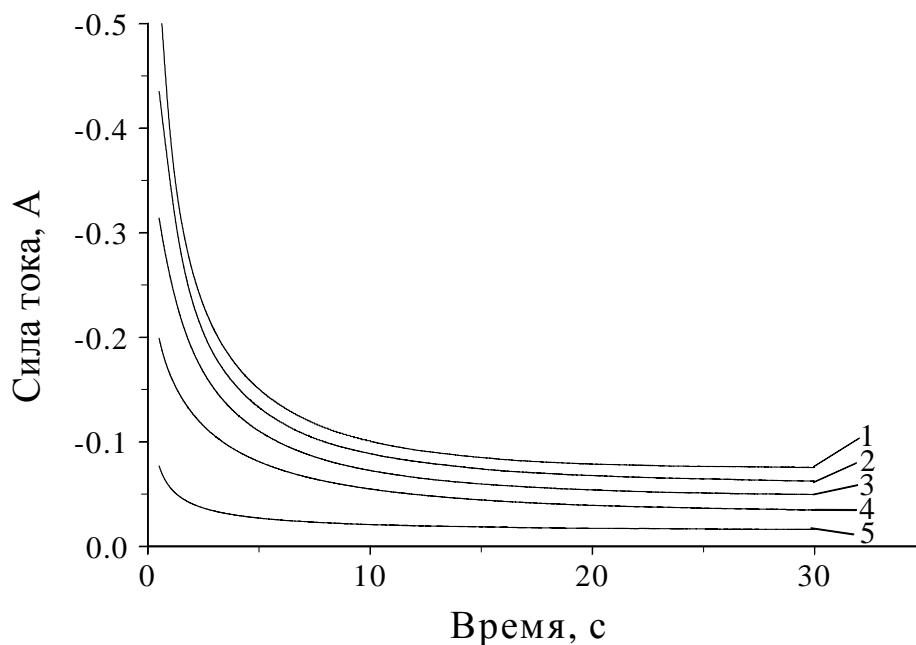


Рисунок 20. – Хроноамперограммы, снятые на ванадиевом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-VCl}_3$ (0.98 мас. % V) при 700 °С.. Заданный потенциал, В: 1, -2.3; 2, -2.2; 3, -2.1; 4, -2.0; 5, -1.9; 6, -1.8.

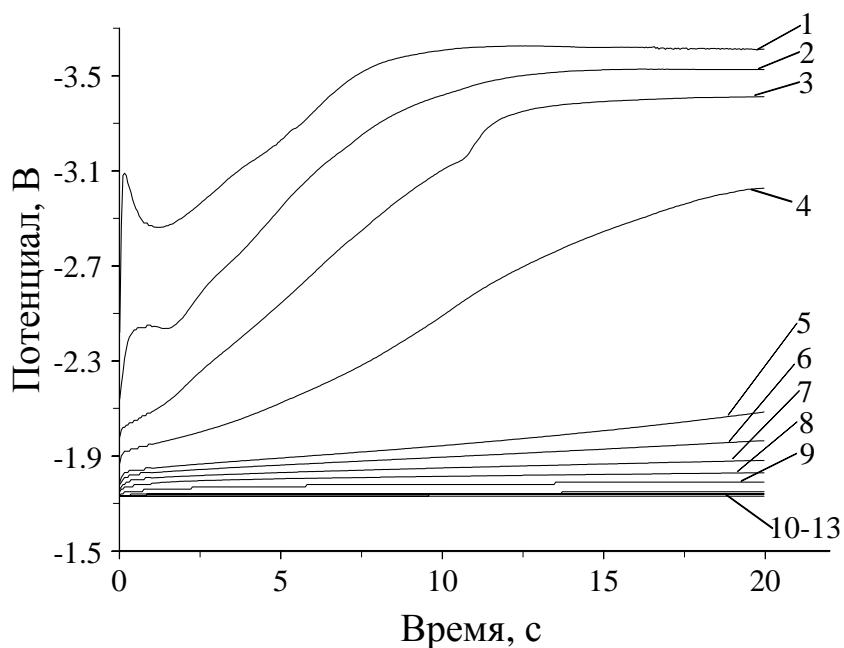


Рисунок 21. – Хронопотенциограммы, снятые на ванадиевом электроде в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-VCl}_3$ (1.0 мас. % V) при 700 °С. Плотность тока, А/см^2 : 1-10.714, 2-7.143, 3-4.286, 5-2.857, 6-1.429, 7-1.071, 8-0.714, 9-0.428, 10-0.286, 11-0.142, 12-0.107, 13-0.071.

На зависимостях «сила тока - время» отсутствуют какие-либо перегибы, связанные с образованием промежуточных электроактивных форм ванадия. На кривых включения, соответствующих малым плотностям поляризующего тока, также не наблюдается дополнительных волн. При высоких плотностях тока сказывается влияние образующегося

щелочного металла – на кривых «потенциал – время» имеются перегибы, при плотности тока выше 4 A/cm^2 происходит выход на стационарное состояние (рисунок 21, кривые 1-3) при потенциалах ниже -3 В . В этих условиях электролиза на ванадии происходит выделение щелочного металла как самостоятельной фазы.

Заключение

В ходе комплексного изучения физико-химического поведения ванадия в ванадийсодержащих расплавах на основе эвтектической смеси хлоридов натрия и калия различными электрохимическими методами были получены подробные данные относительно кинетики электродных процессов, рассчитаны коэффициенты диффузии ионов ванадия (II) и (III), а также определена применимость различных материалов в качестве материала рабочего электрода.

Можно вполне обосновано сделать вывод о том, что механизм катодного восстановления ионов ванадия (III) в расплавах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{экв}}$ включает две стадии: перезаряд ионов V(III) до V(II) и разряд ионов V(II) до металла. При малых скоростях поляризации процессы перезаряда $\text{V}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^{2+}$ и $\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^0$ являются обратимыми и контролируются массопереносом.